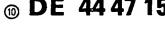


19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

® Offenlegungsschrift ® DE 44 47 152 A 1





DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen:

P 44 47 152.1

Anmeldetag:

29, 12, 94

Offenlegungstag: 6. 7.95 (5) Int. Cl.6:

A 61 L 15/60

A 61 F 13/54 A 61 F 13/15 A 61 L 15/22 C 08 J 5/04 C 08 J 3/075 B 01 J 20/26

// C08L 1:26,5:04, 5:06,5:12,31:04,33:02 33:26,35:00,23:08, 39:04,39:08,41:00

30 Unionspriorität: 32 33 31

30.12.93 US 176624

(71) Anmelder:

Kimberly-Clark Corp., Neenah, Wis., US

(74) Vertreter:

Diehl, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 80639 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., 22767 Hamburg; Hiltl, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Burger, E., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80639 München

② Erfinder:

Chen, Franklin M. C., Appleton, Wis., US

⁽⁵⁴⁾ Absorbierendes, eine Mikrofaser beinhaltendes Gemisch

Es wird ein absorbierendes Gemisch beschrieben, das ein hydrogelbildendes polymares Material und eine Mikrofaser enthält, absorbierende Wegwerfprodukte, die das absorbierende Gemisch enthalten und die zur Absorption von Körperflüssigkeiten vorgesehen sind, und ein Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Gemisches.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein absorbierendes Gemisch, ein absorbierendes Wegwerfprodukt und ein Verfahren zur Herstellung eines aborbierenden Gemisches.

Die Verwendung von hydrogelbildenden polymeren Materialien, allgemein als Superabsorbenzien bekannt, in absorbierenden Wegwerfprodukten der Körperpfleden generell in absorbierenden Produkten wie Windeln, Trainingshöschenwindeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Produkten der Intimpflege eingesetzt, um die Absorptionskapazität solcher Produkte bei gleichzeitig vermindertem Gesamtumfang zu vergrö- 15 Bern. Solche absorbierenden Materialien liegen im allgemeinen in absorbierenden Produkten in einer faserigen Matrix, wie z. B. einer Matrix aus Zellstoffflaum, vor. Eine Matrix aus Zellstoffflaum hat im allgemeinen eine Absorptionskapazität von etwa 6 g pro g an Flaum. 20 Die oben beschriebenen absorbierenden Materialien haben im allgemeinen eine Absorptionskapazität von zumindest etwa dem zehnfachen, vorzugsweise etwa dem Zwanzigfachen, und oftmals bis zum hundertfachen ihres Eigengewichtes an Wasser. Somit ist klar, daß der 25 Einbau solcher absorbierenden Materialien in Körperpflegeprodukten den Gesamtumfang vermindern kann, während gleichzeitig die Absorptionskapazität solcher Produkte steigt.

Zahlreiche unterschiedliche Materialien sind zum 30 res Materialien in solchen Körperpflegeprodukten beschrieben worden. Solche Materialien umfassen natürliche Materialien wie etwa Agar, Pektin, Gummis, Carboxyalkyl-Stärke und Carboxyalkyl-Cellulose, wie auch synthetische Materialien bleiben. Ein Assorbie etwa Polyacrylate, Polyacrylamide und hydrolysierte Polyacrylnitrile.

Auch ist es bekannt, ein hydrogelbildendes polymeres Material durch verschiedene Methoden mit anderen Materialien zu verbinden, um die absorbierenden oder andere Eigenschaften des hydrogelbildenden polymeren Materials zu verstärken. Eine Methode zur Herstellung eines absorbierenden Gemisches beinhaltet beispielsweise das Mischen eines hydrogelbildenden polymeren Materials mit Fasern.

Unglücklicherweise resultieren viele Methoden der Behandlung oder Herstellung eines absorbierenden, hydrogelbildendes polymeres Material umfassenden Gemisches darin, daß die absorbierenden Eigenschaften des hydrogelbildenden polymeren Materials negativ beeinträchtigt werden. So sind z. B. viele bekannte hydrogelbildende polymere Materialien Einzelpartikel oder Agglomerationen feiner Partikel. Wenn solche Materialien mit mechanischen Methoden, wie Vermengen, behandelt werden, werden die Partikeln oder Agglomerationen typischerweise zerschmettert oder auseinandergebrochen, was die absorbierenden Eigenschaften des hydrogelbildenden polymeren Materials negativ beeinträchtigt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch die Bereitstellung eines absorbierenden Gemisches gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1, durch absorbierende Wegwerfprodukte gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 19, sowie durch ein Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Gemisches gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 36. Weitere

2

vorteilhafte Aspekte, Details und Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen, der Beschreibung, dem Beispiel und den Zeichnungen.

Verfahren zur Herstellung eines aborbierenden Gemisches.

Die Verwendung von hydrogelbildenden polymeren Materialien, allgemein als Superabsorbenzien bekannt, in absorbierenden Wegwerfprodukten der Körperpflege ist bekannt. Solche absorbierenden Materialien werden generell in absorbierenden Produkten wie Windeln,

Die beiliegenden Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine Wegwerfwindel gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine schematische Sicht eines beispielhaften Apparates, der in der vorliegenden Erfindung nützlich ist:

Fig. 3 eine seitliche Vertikalprojektion eines Apparates, wie er zum Messen der Kapillarspannungskapazitätswerte von absorbierenden Gemischen bei negativem Druckgradienten und unter einer angelegten Restriktion benutzt wird; und

Fig. 4 ein Diagramm, welches Daten von Versuchen mit den absorbierenden Zusammensetzungen von Beispiel 1 zusammenfaßt, die mit den hier beschriebenen Testmethoden übereinstimmen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine effiziente und effektive Art der Herstellung einer absorbierenden Zusammensetzung, welche ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mikrofaser enthält, wobei die Morphologie des hydrogelbildenden Materials während der Herstellung im wesentlichen erhalten bleibt und somit die absorbierenden Eigenschaften des hydrogelbildenden polymeren Materials im wesentlichen erhalten bleiben.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein absorbierendes Gemisch, das ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mikrofaser enthält.

Eine Ausführungsform eines solchen absorbierenden Gemisches enthält zwischen etwa 80 und weniger als 100 Gew.-% eines hydrogelbildenden polymeren Materials und zwischen etwa 20 und mehr als 0 Gew.-% einer Mikrofaser, wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf das Gesamtgewicht von hydrogelbildenden polymeren 45 Material und Mikrofaser im absorbierenden Gemisch bezogen sind, wobei die Mikrofaser eine Oberfläche zwischen etwa 10 und etwa 25 m² pro g, eine statische Ladung zwischen etwa -30 und etwa -300 V und ein Verhältnis von Faserlänge zu Durchmesser von mindestens etwa 50:1 aufweist, und wobei sie an das hydrogelbildende polymere Material angelagert ist; und wobei das absorbierende Gemisch bei einem negativen Druckgradienten von ungefähr 15 cm einen Kapillarspannungskapazitätswert aufweist, der um mindestens 50% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert, den ein ansonsten identisches absorbierendes Gemisch, das keine Mikrofasern enthält, aufweist.

drogelbildenden polymeren Materials negativ beeinichtigt.

In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Wegwerfprodukt zur AbDer vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zuonde die genannten Nachteile des Standes der Techten.

Eine Ausführungsform eines solchen absorbierenden Wegwerfproduktes enthält eine feuchtigkeitsdurchlässige Auflage, eine rückwärtige Abdeckung, und eine zwischen Auflage und rückwärtige Abdeckung positionierte, absorbierende Struktur, wobei die absorbierende Struktur ein absorbierendes Gemisch, das ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mikrofaser ent-

hält, umfaßt.

In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Gemisches, das ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mikrofaser enthält.

Eine Ausführungsform eines solchen Verfahrens beinhaltet die Verwendung eines Fließbetts zum Kontaktieren eines hydrogelbildenden Materials mit einer Mikrofaser, um ein absorbierendes Gemisch zu bilden.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein 10 absorbierendes Gemisch, das ein hydrogelbildendes Material und eine Mikrofaser enthält.

Wie hier verwendet, soll sich "hydrogelbildendes polymeres Material" auf ein hochabsorbierendes Material beziehen, welches üblicherweise als superabsorbie- 15 rendes Material bezeichnet wird. Solche hochabsorbierenden Materialien sind im allgemeinen in der Lage, eine Flüssigkeitsmenge von z. B. Wasser, synthetischem Harn, einer 0,9 Gew.-% wäßrigen Kochsalzlösung, oder Körperflüssigkeiten wie Menses, Harn oder Blut, zu ab- 20 sorbieren, die zumindest dem etwa Zehnfachen, geeigneterweise dem etwa zwanzigfachen, und bis zu etwa dem hundertfachen des Gewichts an superabsorbierendem Material unter den Bedingungen, unter denen dieses benutzt wird, entspricht. Typische Bedingungen um- 25 fassen z. B. eine Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 100°C, und geeigneterweise Umgebungsbedingungen von etwa 23°C und ca. 30 bis 60% relative Feuchte. Bei Absorption einer Flüssigkeit quillt das superabsorbierende Material typisch und bildet ein Hy- 30

Das superabsorbierende Material kann aus organischem Hydrogelmaterial, welches natürliche Materialien wie Agar, Pektin und Guaran umfaßt, wie auch aus synthetischen Materialien wie synthetischen Hydrogel- 35 Polymeren gebildet werden. Synthetische Hydrogel-Polymere beinhalten z. B. Carboxymethyl-Cellulose, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäure, Polyacrylamide, Polyvinylalkohol, Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polyvinylether, Hydroxypropyl-Cellulose, Polyvi- 40 nylmorpholinon, Polymere und Copolymere von Vinylsulfonsäure, Polyacrylate, Polyacrylamide und Polyvinylpyrridine. Andere geeignete Hydrogel-Polymere beinhalten hydrolysierte, Acrylnitril-gepfropfte Stärke, Acrylsäure-gepfropfte Stärke und Isobutylen-Malein- 45 säureanydrid-Copolymere und Mischungen davon. Die Hydrogel-Polymere werden vorzugsweise leicht quervernetzt, um das Material praktisch wasserunlöslich und doch wasserschwellbar zu machen. Es kann z. B. durch Bestrahlung oder mittels Kovalenz-, Ionen-, Van-der- 50 Waals- oder Wasserstoffbrückenbindung quervernetzt werden. Geeignete superabsorbierende Materialien sind typischerweise von verschiedenen kommerziellen Anbietern, wie z. B. Dow Chemical Company, Hoechst Celanese, Allied Colloids Limited oder Stockhausen Inc. 55 erhältlich.

Die in absorbierenden Artikeln der vorliegenden Erfindung eingesetzten hydrogelbildenden polymeren Materialien sollten geeigneterweise in der Lage sein, eine Flüssigkeit unter angelegter Last zu absorbieren. 60 Für die Zwecke dieser Patentanmeldung wird die Fähigkeit eines hydrogelbildenden polymeren Materials zur Absorption einer Flüssigkeit unter einer angelegten Last und somit zur Ausführung von Arbeit mittels des Absorption-Unter-Last-Wertes (AUL-Wertes) quantifiziert. Der AUL-Wert wird ausgedrückt als die Menge (in g) einer wäßrigen, 0,9 gew.-%igen Natriumchloridlösung, die das hydrogelbildende polymere Material unter

einer Last von etwa 2,0 kPa (0,3 psi) absorbieren kann, während eine Schwellung in der zur angelegten Last normalen Ebene verhindert wird. Das hydrogelbildende polymere Material, das in den absorbierenden Struktusen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, zeigt geeigneterweise einen AUL-Wert von zumindest etwa 15, noch geeignetererweise von zumindest etwa 20, und bis zu etwa 50. Die Methode, mit der der AUL-Wert ermittelt werden kann, wird z. B. detailliert in den Patentschriften US-A-5,149,335 oder US-A-5,247,072 erläutert.

Geeigneterweise liegt das hydrogelbildende polymere Material in Form von Partikeln vor, die im ungeschwollenen Zustand einen Querschnittsdurchmesser im Bereich von etwa 50 μm bis etwa 1000 μm, vorzugsweise im Bereich von etwa 100 μm bis etwa 800 μm, aufweisen, wenn gemäß der Siebanalysemethode nach der "American Society for Testing and Materials" (ASTM)-Testmethode D-1921 gemessen wird. Es versteht sich, daß die Partikel des hydrogelbildenden polymeren Materials, die in den oben beschriebenen Bereich fallen, feste oder poröse Partikel umfassen können, oder daß sie agglomerierte Partikel sein können, die viele kleinere Partikel, die zu Partikeln mit den beschriebenen Größenbereichen agglomerieren können, enthalten.

Das hydrogelbildende polymere Material liegt in dem absorbierenden Gemisch der vorliegenden Erfindung in einer Menge vor, die ausreicht, das absorbierende Gemisch in die Lage zu versetzen, die gewünschte Flüssigkeitsmenge unter den gewünschten Bedingungen zu absorbieren. Das hydrogelbildende polymere Material liegt geeigneterweise im absorbierenden Gemisch der vorliegenden Erfindung in einer Menge von etwa 80 bis weniger als 100 Gew.-% vor, günstigerweise von etwa 85 bis etwa 99 Gew.-%, und günstigererweise von 85 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des hydrogelbildenden polymeren Materials und der Mikrofaser im absorbierenden Gemisch.

Es wurde entdeckt, daß es durch Kombinieren des hydrogelbildenden polymeren Materials mit einer Mikrofaser in einem absorbierenden Gemisch möglich wurde, verstärkte absorbierende Eigenschaften im Vergleich zur alleinigen Verwendung von entweder hydrogelbildenden polymeren Material oder Mikrofaser zu erreichen.

Eine große Auswahl an natürlichen oder synthetischen Fasern kann in der Herstellung des absorbierenden Gemisches der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Illustrativ, aber nicht limitierend, schließen die Fasern Holz und Holzprodukte, wie z. B. Zellstoffasern, Celluloseflocken, Baumwollinterflocken und ähnliches, anorganische Fasern, synthetische Fasern wie etwa Nylonflocken, Reyonflocken und ähnliches, ein. Für die vorliegende Erfindung förderlich eingesetzte Fasern schließen Polyacrylnitrilfasern und Celluloseacetatfasern ein.

Auch ist es möglich, Mischungen einer oder mehrerer natürlicher Fasern oder einer oder mehr synthetischer Fasern, oder Kombinationen beider zu verwenden. Bevorzugt sind solche Fasern, die von Natur aus hydrophil sind. Jedoch können auch hydrophobe Fasern benutzt werden. Es ist möglich, die Faseroberflächen mit einer geeigneten Methode so zu behandeln, daß sie mehr oder weniger hydrophil werden. Wenn oberflächenbehandelte Fasern verwendet werden, ist die Oberflächenbehandlung wünschenswerterweise nichtflüchtig, das heißt, daß die Oberflächenbehandlung nicht beim ersten Flüssigkeitseintrag oder -kontakt von der Oberfläche

der Faser abgewaschen wird. Für die Zwecke dieser Patentanmeldung wird eine Oberflächenbehandlung eines generell hydrophoben Polymers als nichtflüchtig angesehen, wenn eine Mehrheit der Fasern einen Kontaktwinkel von Flüssigkeit zu Luft von weniger als 90° bei drei aufeinanderfolgenden Kontaktwinkelmessungen mit zwischengeschalteten Trocknungen aufweist. Das heißt, daß dieselbe Faser drei separaten Kontaktwinkelbestimmungen unterworfen wird und, falls alle drei einen Kontaktwinkel von Flüssigkeit zu Luft von weniger als 90° ergeben, die Oberflächenbehandlung der Faser als nichtflüchtig angesehen wird. Falls die Oberflächenbehandlung flüchtig ist, wird sie dazu neigen, bei der ersten Kontaktwinkelbestimmung von der Faser abgewaschen zu werden, und es werden sich, da nunmehr die 15 hydrophobe Oberfläche der unterliegenden Faser exponiert wird, nachfolgende Bestimmungen eines Kontaktwinkels von mehr als 90° ergeben. Geeignete Benetzungsmittel schließen Polyalkylenglykole, wie z. B. Polyethylenglykol, ein. Das Benetzungsmittel wird in einer 20 Menge eingesetzt, die geeigneterweise weniger als etwa 5 Gew.-%, günstigerweise weniger als etwa 3 Gew.-%, und günstigererweise weniger als etwa 2 Gew.-%, vom Gesamtgewicht des behandelten absorbierenden Gemischs ausmacht.

Wie hierin verwendet, soll der Ausdruck "benetzbar" sich auf eine Faser beziehen, die für Flüssigkeiten wie Wasser, synthetischem Harn oder einer 0,9 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung einen Kontaktwinkel von Flüssigkeit zu Luft von weniger als 90° aufweist. Wie hierin verwendet, kann der Kontaktwinkel wie z. B. in "Surface and Colloid Science — Experimental Methods", Vol. 11, Hrsg. Robert J. Good und Robert J. Stromberg, Plenum Press, 1979 erläutert, bestimmt werden. Eine "benetzbare Faser" bezieht sich geeigneterweise auf eine Faser, die einen Kontaktwinkel von synthetischem Harn zu Luft von weniger als 90° bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und 100°C, und günstigerweise bei Umgebungsbedingungen von etwa 23°C, aufweist.

Geeigneterweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Oberfläche von zwischen etwa 10 bis etwa 25 m² pro g an Mikrofasern. Günstigerweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Oberfläche von etwa 15 bis etwa 25 m² pro g an Mikrofasern. Günstigererweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Oberfläche von etwa 18 bis etwa 22 m² pro g an Mikrofasern. Die Oberfläche der Mikrofasern kann z. B. mit der in Fachkreisen geläufigen B.E.T.-Stickstoffasorptionsmethode gemessen werden.

Geeigneterweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine statische Ladung von etwa -30 bis etwa -300 V. Günstigerweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern 55 eine statische Ladung von etwa -50 bis etwa -250 V. Günstigererweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine statische Ladung von etwa -60 bis etwa -230 V. Hierbei soll die Verwendung des Negativzeichens (-) in Bezug auf die statische 60 Ladung eine negative Ladung bedeuten. Die statische Ladung der Mikrofasern kann durch in Fachkreisen bekannte elektrostatische Messungen bestimmt werden. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, wird geglaubt, daß eine statische Ladung auf den 65 Mikrofasern die Attraktion und Anlagerung der Mikrofasern an das hydrogelbildende polymere Material unterstützt, insbesondere wenn das absorbierende Ge-

misch mit einem Fließbett hergestellt wird.

Geeigneterweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Länge von weniger als etwa 1 mm. Günstigerweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Länge von weniger als etwa 0,5 mm. Günstigererweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern eine Länge von weniger als etwa 0,3 mm.

Geeigneterweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern einen Durchmesser von weniger als etwa 5 µm. Günstigerweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern einen Durchmesser von weniger als etwa 1 µm. Günstigererweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern einen Durchmesser von weniger als etwa 0,5 µm.

Geeigneterweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mindestens etwa 50:1. Günstigerweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mindestens etwa 200:1. Günstigererweise haben die für die vorliegende Erfindung nützlichen Mikrofasern ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mindestens etwa 400:1.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, wird geglaubt, daß die an das hydrogelbildende polymere Material angelagerten Mikrofasern helfen, eine Flüssigkeit einzufangen oder zu binden und die Flüssigkeit durch Kapillarwirkung zum Umgeben wie auch zur Oberfläche des hydrogelbildenden polymeren Materials hinzuführen, wo die Flüssigkeit von diesem absorbiert werden kann. Auch können jene Mikrofasern, die sich teilweise von der Oberfläche des hydrogelbildenden polymeren Materials ausbreiten, dazu dienen, das absorbierende Gemisch in einer absorbierenden Struktur, wie einer faserigen Matrix, zu binden.

Die Mikrofasern liegen im absorbierenden Gemisch der vorliegenden Erfindung in einer Menge vor, die ausreicht, dazu zu führen, daß das absorbierende Gemisch verbesserte absorbierende Verteilungseigenschaften zeigt. Geeigneterweise liegen die Mikrofasern im absorbierenden Gemisch der vorliegenden Erfindung in einer Menge vor, die zwischen mehr als etwa 0 und etwa 20 Gew.-%, geeignetererweise zwischen etwa 1 und etwa 15 Gew.-%, und günstigerweise zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.-% vom Gesamtgewicht des hydrogelbildenden polymeren Materials und der Mikrofasern im absorbierenden Gemisch ausmacht.

Typischerweise bestimmt sich die Untergrenze der Menge an Mikrofasern, die im absorbierenden Gemisch benutzt werden sollen, daraus, wie gut die Mikrofasern mit dem hydrogelbildenden polymeren Material gemischt und in Kontakt gebracht werden können. Eine gleichmäßigere Verteilung der Mikrofasern wird typischerweise dazu führen, daß weniger Mikrofasern zur Erzielung einer effektiven und effizienten Inkorporation des absorbierenden Gemischs in eine absorbierende Struktur in einem absorbierenden Produkt benötigt werden, als wenn die Mikrofasern nicht so gleichmäßig innerhalb des absorbierenden Gemischs verteilt sind. Außerdem können die Ober- und Untergrenze der im absorbierenden Gemisch zu verwendenden Mikrofasern von der Art der Mikrofasern beeinflußt sein. Man kann allgemein sagen, daß man sowenig Mikrofasern wie möglich verwenden möchte.

Wenn die absorbierenden Gemische der vorliegenden Erfindung in einer wegwerfbaren absorbierenden

Struktur oder einem solchen Produkt verwendet werden, ist es im allgemeinen wünschenswert, daß das absorbierende Gemisch nicht den ästhetischen Eindruck der wegwerfbaren absorbierenden Struktur oder des Produkts herabsetzt. Daher wird es generell wünschenswert sein, ein absorbierendes Gemisch von allgemein weißer oder heller Farbe zu benutzen. Solcherart mag es wünschenswert sein, Mikrofasern von weißer oder heller Farbe zu benutzen.

Geeigneterweise zeigt das ein hydrogelbildendes 10 polymeres Material und Mikrofasern enthaltende absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung ein spezifisches Gewicht von weniger als etwa 0,1. Günstigerweise zeigt das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung ein spezifisches Gewicht von weniger 15 als etwa 0,05. Günstigererweise zeigt das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung ein spezifisches Gewicht von weniger als etwa 0,02.

Das ein hydrogelbildendes polymeres Material und Mikrofasern enthaltende absorbierende Gemisch der 20 vorliegenden Erfindung zeigt geeigneterweise einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von etwa 15 cm (wie im Testmethodenabschnitt hierin definiert und beschrieben) von mindestens etwa 10 g, günstigerweise mindestens etwa 15 g, 25 und günstigererweise von mindestens etwa 17 g an Flüssigkeit pro g des absorbierenden Gemischs.

Das ein hydrogelbildendes polymeres Material und Mikrofasern enthaltende, absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung zeigt einen Kapillarspannungs- 30 kapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von etwa 15 cm, der geeigneterweise mindestens etwa 50%, günstigerweise mindestens etwa 100%, und günstigererweise mindestens etwa 200% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert, den ein ansonsten 35 identisches absorbierendes Gemisch, das keine Mikrofaser enthält, aufweist.

Das ein hydrogelbildendes polymeres Material und Mikrofasern enthaltende absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung zeigt eine Flüssigkeitsaufnah- 40 merate gemäß ihrer Definition und Beschreibung im Testmethodenabschnitt, die geeigneterweise mindestens etwa 50%, günstigerweise mindestens etwa 100%, und günstigererweise mindestens etwa 200% größer ist als die Flüssigkeitsaufnahmerate, die ein ansonsten iden- 45 tisches absorbierendes Gemisch, das keine Mikrofaser enthält, aufweist.

Das ein hydrogelbildendes polymeres Material und Mikrofasern beinhaltende absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung zeigt einen Absorptions-Unter- 50 Last-Wert gemäß seiner Definition und Beschreibung im Testmethodenabschnitt, der geeigneterweise mindestens etwa 10%, günstigerweise mindestens etwa 25%, und günstigererweise mindestens etwa 50% größer ist als der Absorptions-Unter-Last-Wert, den ein anson- 55 11 wiedergewonnen oder entfernt. sten identisches absorbierendes Gemisch, das die Mikrofaser nicht enthält, aufweist.

Das hydrogelbildende polymere Material und die Mikrofasern können im allgemeinen in jeder akzeptablen Weise gemischt oder kombiniert werden, um das absor- 60 bierende Gemisch der vorliegenden Erfindung herzustellen, solange das absorbierende Gemisch die gewünschten absorbierenden und andere Eigenschaften, wie hierin beschrieben, aufweist.

nutzt, um hydrogelbildendes polymeres Material und die Mikrofasern in Kontakt zu bringen. Mit Bezugnahme auf Fig. 2 ist eine im allgemeinen vertikal montierte,

generell zylindrische Kammer 11 am proximalen Kammerende 12 offen und am distalen Kammerende 13 geschlossen. Die Kammer 11 ist mit einer Innenkammer 14 versehen, die einen kleineren Durchmesser als Kammer 11 hat. Innenkammer 14 ist sowohl am proximalen Innenkammerende 15 als auch am distalen Innenkammerende 16 offen. Am proximalen Kammerende 12 ist eine Platte 17 eingepaßt, die einen porösen Bereich 18 hat, welcher ungefähr mit dem Durchmesser der Innenkammer 14 übereinstimmt. Die Innenkammer 14 ist um eine Distanz über der Platte 17 positioniert und ist in etwa in der vertikalen Achse der Kammer 11 ausgerichtet. Durch den porösen Bereich 18 hindurch wird ein aufwärts fließender Luftstrom 19, so zum Beispiel von einem Ventil 20 einer Druckluftquelle 21, bereitgestellt. Der aufwärts fließende Luftstrom 19 durchfließt im allgemeinen die Innenkammer 14 mittels Eintritt durch das proximale Innenkammerende 15 und Austritt durch das distale Innenkammerende 16. In die Kammer 11 werden hydrogelbildendes polymeres Material 22 und Mikrofasern 23 plaziert. Der aufwärts fließende Luftstrom 19 wird so justiert, daß er einen flüssigkeitsähnlichen Fluß zum hydrogelbildenden polymeren Material 22 und den Mikrofasern 23 bereitstellt. Mit einem richtig justierten Luftstrom 19 werden die relativ leichteren Mikrofasern 23 im allgemeinen auf der Oberfläche des Luftflusses nahe dem Kammerende 13 aufschwimmen. Das relativ schwerere hydrogelbildende polymere Material 22 wird im allgemeinen durch das distale Innenkammerende 16 hochgetragen, kontaktiert die nahe dem Kammerende 13 aufschwimmenden Mikrofasern 23, sinkt zurück auf Platte 17, und fährt in einem zyklischen Flußmuster fort, indem es wieder durch Innenkammer 14 hochgetragen wird. Beim Kontaktieren von hydrogelbildendem polymeren Material 22 und der Mikrofasern 23 haften die Mikrofasern 23 dem hydrogelbildenden polymeren Material 22 vermittels Verfilzung oder Adhäsion an, um so das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung zu bilden. Um die Anlagerung der Mikrofasern 23 an das hydrogelbildende polymere Material 22 zu unterstützen, kann eine Adhäsiv-Sprühvorrichtung 24 nahe dem Zentrum der Platte 17 positioniert werden, so daß das hydrogelbildende polymere Material 22 mit adhäsivem Material 25 überzogen wird, wenn es während seines zyklischen Flusses in die Innenkammer 14 eintritt. Als Alternative oder zusätzlich zur Adhäsiv-Sprühvorrichtung 24 kann eine (nicht dargestellte) zusätzliche Sprühvorrichtung vorgesehen sein, um das hydrogelbildende polymere Material 22 mit einem Benetzungsmittel zu überziehen. Der zyklische Fluß des absorbierenden Gemisches darf sich im allgemeinen fortsetzen, bis eine gewünschte Menge der Mikrofasern 23 das hydrogelbildende polymere Material 22 kontaktiert haben. Das absorbierende Gemisch wird daraufhin aus der Kammer

Es wurde herausgefunden, daß, sofern ein Fließbettverfahren zur Herstellung des absorbierenden Gemisches der vorliegenden Erfindung verwendet wird, das absorbierende Gemisch überlegene Absorptionseigenschaften zeigt, verglichen mit einem identischen absorbierenden Gemisch, das nicht mittels eines Fließbettverfahrens, sondern beispielsweise mit einem Vermengungsverfahren, hergestellt worden ist.

Ein Fließbettverfahren hat einen relativ milden Effekt Geeigneterweise wird ein Fließbettverfahren be- 65 auf das mit den Mikrofasern kontaktierte, hydrogelbildende polymere Material und beschädigt daher die Mikrostruktur des hydrogelbildenden polymeren Materials weniger im Vergleich zu anderen Verfahren. Zusätz-

lich erlaubt die Benutzung eines Fließbettverfahrens eine effektivere und effizientere Applizierung von anderen Materialien auf das absorbierende Gemisch, wie Adhäsive oder Oberflächenbehandlungen, z. B. zur Erzielung von Benetzbarkeit.

Günstigerweise zeigt das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung, wenn sie unter Verwendung eines Fließbettverfahrens hergestellt wurde, im Vergleich zur Verwendung eines Vermengungsverfahrens verbesserte Absorptionseigenschaften, wie Kapillar- 10 spannungskapazitätswerte und Flüssigkeitsaufnahme-

Andere Methoden des Mischens oder des Kombinierens des magnetisch responsiblen Materials mit dem kreisen ohne weiteres ersichtlich.

Die absorbierenden Gemische der vorliegenden Erfindung sind zur Aufnahme vieler Flüssigkeiten geeignet, wie etwa Wasser, Saline, synthetischem Harn und Körperflüssigkeiten wie etwa Harn, Menses und Blut, 20 und sind zum Einsatz in wegwerfbaren absorbierenden Produkten, wie etwa Windeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Bettauflagen, in Menstruationsvorrichtungen, wie Menstruationsbinden und Tampons, und in anderen absorbierenden Produkten, wie etwa 25 Taschentüchern, Lätzchen, Wundverbänden und chirurgischen Kitteln oder Umhängen, geeignet. Dementsprechend bezieht sich die vorliegende Erfindung in einem anderen Aspekt auf ein absorbierendes Wegwerfpromisch enthält.

Die Benutzung des beschriebenen absorbierenden Gemischs in absorbierenden Wegwerfprodukten erlaubt die Ausführung eines absorbierenden Wegwerfprodukts, welches in der Lage ist, abgegebene Flüssig- 35 keit rasch aufzunehmen, und welches doch dünn ist. Typischerweise wird das absorbierende Gemisch in einem absorbierenden Wegwerfprodukt in der Form einer absorbierenden Struktur eingesetzt werden. Solche absorbierenden Wegwerfprodukte enthalten im allgemeinen 40 eine flüssigkeitsdurchlässige Auflage, eine rückwärtige Abdeckung und eine zwischen Auflage und rückwärtige Abdeckung lokalisierte, absorbierende Struktur, wie z. B. eine das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung enthaltende absorbierende Struktur.

Absorbierende Strukturen zur Aufnahme eines absorbierenden Gemischs in ein absorbierendes Wegwerfprodukt sind generell gut bekannt. Eine absorbierende Struktur kann z. B. die Form eines Bogens von zerkleinertem Zellstoffflaum, einer Gewebeschicht, oder einer 50 Webstruktur, die eine beispielsweise aus einem extrudierten thermoplastischen Gemisch gebildete, verfilzte Fasermasse enthalten, annehmen. Günstigerweise wird die absorbierende Struktur so ausgeformt, daß sie das absorbierende Gemisch innerhalb ihrer Struktur bindet oder einfängt. Das absorbierende Gemisch kann dabei während oder nach der Bildung der generellen Form der absorbierenden Struktur in diese eingefügt werden.

Es wird geglaubt, daß die an das hydrogelbildende polymere Material des absorbierenden Gemischs der 60 vorliegenden Erfindung angelagerten Mikrofasern die Bindung des absorbierenden Gemischs in einer absorbierenden Struktur, wie z. B. einer faserigen Matrix, unterstützen. Als solche wird eine das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung enthaltende absorbierende Struktur weniger Verlust an absorbierendem Gemisch zeigen, wenn sie mit einem Schütteltest geprüft wird, als eine absorbierende Struktur, die ein an-

sonsten identisches, jedoch nicht die Mikrofaser enthaltendes, absorbierendes Gemisch enthält. Eine absorbierende Struktur, die das absorbierende Gemisch der vorliegenden Erfindung enthält, wird geeigneterweise einen um 50 Gew.-%, günstigerweise einen um 75 Gew.-%, und günstigererweise einen um 90 Gew.-%, geringeren Verlust an absorbierenden Gemisch aufweisen, wenn mit einem Schütteltest geprüft, als eine absorbierende Struktur, die ein ansonsten identisches, jedoch nicht die Mikrofaser enthaltendes, absorbierendes Gemisch enthält.

Beispielhafte absorbierende Wegwerfprodukte sind allgemein in der US-A-4,710,187, US-A-4, 762,521, US-A-4,770,656, US-A-4,798,603 und US-Seriennummer hydrogelbildenden polymeren Material sind den Fach- 15 08/096,654, eingereicht am 22. Juli 1993 im Namen von Hansen et al., beschrieben.

> In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein absorbierendes Wegwerfprodukt bereitgestellt, welches eine Auflage, eine rückwärtige Abdekkung und eine absorbierende Struktur enthält, die ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mikrofaser enthält, wobei die absorbierende Struktur zwischen Auflage und rückwärtiger Abdeckung positioniert wird.

Während eine Ausführungsform der Erfindung in Hinblick auf die Verwendung eines absorbierenden Gemischs in einer Kinderwindel beschrieben werden wird, versteht sich, daß das absorbierende Gemisch gleichermaßen zur Verwendung in anderen, der Fachwelt bedukt, das ein hierin beschriebenes absorbierendes Ge- 30 kannten, absorbierenden Wegwerfprodukten geeignet ist.

Um nunmehr zu den Zeichnungen zu kommen, so zeigt Fig. 1 eine Wegwerfwindel 1 nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Wegwerfwindel 1 umfaßt eine rückwärtige Abdeckung 2, eine Auflage 4 und eine zwischen rückwärtiger Abdeckung 2 und Auflage 4 disponierte, absorbierende Struktur 6. Die absorbierende Struktur 6 ist eine absorbierende Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung. Insbesondere enthält in der illustrierten Ausführungsform die absorbierende Struktur 6 ein absorbierendes Gemisch, daß seinerseits ein hydrogelbildendes polymeres Material und eine Mi-

Personen mit Fachkenntnissen werden Materialien, 45 die zur Verwendung als Auflage und rückwärtige Abdeckung geeignet sind, wahrnehmen. Beispielhaft für geeignete Materialien zur Verwendung als Auflage sind flüssigkeitsdurchlässige Materialien wie spinngebundenes Polypropylen oder Polyethylen mit einem Basisgewicht von etwa 15 bis etwa 25 g/m². Beispielhaft für geeignete Materialien zur Verwendung als rückwärtige Abdeckung seien flüssigkeitsundurchlässige Materialien, wie Polyolefinfolien, wie auch dampfdurchlässige Materialien, wie mikroporose Polyolefinfolien, genannt.

Absorbierende Produkte und Strukturen gemäß allen Aspekten der vorliegenden Erfindung werden im allgemeinen während der Benutzung mehrfachem Eintrag von Körperflüssigkeit unterworfen. Dementsprechend sind die absorbierenden Produkte und Strukturen wünschenswerterweise zur mehrfachen Absorption von Einträgen an Körperflüssigkeit in solchen Mengen in der Lage, denen die absorbierenden Produkte und Strukturen während der Benutzung ausgesetzt sind. Die Einträge sind im allgemeinen voneinander durch einen 65 zeitlichen Zwischenraum getrennt.

Verschiedene Verfahren können eingesetzt werden, um ein absorbierendes Gemisch der vorliegenden Erfindung in eine absorbierende Struktur oder ein absorbie-

rendes Wegwerfprodukt einzubringen. So können z. B. Verfahren eingesetzt werden, um ausgewählte Mischungen und Verteilungen eines absorbierenden Gemisches in ein filamentöses oder faseriges Material während einer Blas- oder Luftbildungsoperation herzustellen.

Testmethoden

Kapillarspannungskapazitätstest

Der Kapillarspannungskapazitäts- (KSK)-Test ist ein Test, der die Befähigung eines absorbierenden Materials zur Absorption einer Flüssigkeit (0,9 Gew.-% NaCl-Lösung in destilliertem Wasser) unter einer angelegten 15 Last oder einer beschränkenden Kraft bei Unterwerfung unter einen negativen Druckgradienten mißt.

Unter Bezugnahme auf Fig. 3 wird der Apparat und das Verfahren zur Bestimmung des KSK-Wertes beschrieben. Es ist eine perspektivische Ansicht des aufge- 20 bauten Apparates während eines Tests dargestellt.

Dargestellt ist ein Laboratoriumsständer 31 mit Zentimetergraduierung, der eine verstellbare Schelle 32 zum Anheben und Absenken eines Halteringes 33 hat. Der Haltering 33 trägt einen Trichter 34 von 6 cm 25 Durchmesser. In den Trichter 34 ist eine poröse Glasplatte 35 eingelegt, die eine nominelle maximale Porenweite von 40 bis 60 µm hat. Am Auslauf des Trichters 34 ist ein erster flexibler Plastikschlauch 36 angebracht, der an seinem anderen Ende an einem festen Plastik- 30 schlauch 37 angebracht ist, welcher von Klammer 38 festgehalten wird. Das andere Ende des festen Plastikschlauchs 37 mündet in einen zweiten flexiblen Plastikschlauch 39, der an seinem anderen Ende an einem belüfteten Flüssigkeitsreservoir 40 angebracht ist. Das be- 35 lüftete Flüssigkeitsreservoir 40 befindet sich auf einer Waage 41, die an ein Aufzeichnungsgerät 42 angeschlossen ist, welcher dazu benutzt wird, den Gewichtsverlust an Flüssigkeit im belüfteten Flüssigkeitsreservoirs 40 Probe aufgenommen wird.

Ein Plastikprobenbecher 43, der die zu testende superabsorbierende Materialprobe 44 aufnimmt, hat einen flüssigkeitsdurchlässigen Boden und liegt der porösen Glasplatte 35 im Trichter 34 auf. Ein Gewicht 46 45 sitzt oben auf einer Abstandsscheibe 45, die oben auf der superabsorbierenden Materialprobe aufliegt.

Der Probenbecher 43 besteht aus einem Plastikzylinder mit 2,54 cm (1 inch) Innendurchmesser und 3,175 cm (1,25 inch) Außendurchmesser. Der Boden des Proben- 50 bechers 43 wird durch Anbringen eines Metallgitters mit einer Gitterapertur von 0,149 mm (100 mesh) am Ende des Zylinders gebildet, indem das Gitter bis über den Schmelzpunkt des Plastiks erhitzt und der Plastikzylinder gegen das heiße Gitter gepreßt wird, um das 55 Plastik zu schmelzen und das Gitter an den Plastikzylinder zu binden.

Um den Test durchzuführen, wird eine Probe des absorbierenden Materials 44 von 0,16 g, die auf eine Partikelgröße zwischen 300 und 600 µm gesiebt worden ist, 60 in den Probenbecher eingebracht. Die Probe wird dann mit einer Plastikabstandsscheibe 45 von 4,4 g Gewicht bedeckt, die etwas kleiner als der Innendurchmesser des Probenbechers ist und zum Schutz der Probe vor Störungen während des Tests dient. Ein Gewicht 46 von 65 100 g wird dann oben auf die Abstandsscheibe aufgelegt, wodurch ein Druck von 2,068 kPa (0,3 psi) ausgeübt wird. Der Probenbecher wird auf der porösen Glasplat-

Durch Senken des Trichters 34, bis Flüssigkeit vom belüfteten Flüssigkeitsreservoir 40 durch die Zuleitung 37, 38 und 39 zum Trichter 34 fließt, um in Kontakt mit der porösen Glasplatte zu treten, wird ein negativer Druckgradient aufgebaut. Der Trichter 34 wird dann längs dem Laboratoriumsständer 31 bis zu einem Niveau angehoben, bei dem ein gewünschter negativer Druckgradient (gemessen anhand des Höhenunter-10 schieds in cm zwischen der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels im belüfteten Flüssigkeitsreservoir 40 und dem Niveau der porösen Glasplatte 35) erreicht wird. Das Aufzeichnungsgerät darf nunmehr die Flüssigkeitsmenge in g absorbierter Flüssigkeit pro g absorbierenden Materials messen, die vom belüfteten Flüssigkeitsreservoir 40 abgeführt und vom absorbierenden Material in einer Zeitperiode aufgenommen wird.

12

te 35 plaziert.

Absorption unter Last

Die Absorption unter Last (AUL) ist ein Test, der das Vermögen eines absorbierenden Materials zur Absorption einer Flüssigkeit (0,9 Gew.-% NaCl in destilliertem Wasser) mißt, während sich dieses unter einer angelegten Last oder einer begrenzenden Kraft befindet.

Der Apparat und das Verfahren zur Bestimmung von AUL-Werten wird im folgenden beschrieben. Es wird ein Laborheber mit einem verstellbaren Knopf zum Heben und Senken einer Plattform verwendet. Ein Laborständer unterstützt eine mit einer modifizierten Dicken-Meßsonde, welche durch das Gehäuse des fest vom Laborständer gehaltenen Meßgerätes durchreicht, verbundene Feder. Ein Plastikprobenbecher, der das zu testende superabsorbierende Material enthält, hat einen flüssigkeitsdurchlässigen Boden und steht in einer Petrischale, die eine zu absorbierende Kochsalzlösung enthält. Ein Gewicht liegt auf einer Abstandsscheibe, die auf der superabsorbierenden Materialprobe ruht.

Der Probenbecher besteht aus einem Plastikzylinder aufzuzeichnen, wenn Flüssigkeit von der zu prüfenden 40 mit 2,54 cm (1 inch) Innendurchmesser und 3,175 cm (1,25 inch) Außendurchmesser. Der Boden des Probenbechers wird durch Anbringen eines Metallgitters mit einer Gitterapertur von 0,149 mm (100 mesh) am Ende des Zylinders gebildet, indem das Gitter bis über den Schmelzpunkt des Plastiks erhitzt und der Plastikzylinder gegen das heiße Gitter gepreßt wird, um das Plastik zu schmelzen und das Gitter an den Plastikzylinder zu

> Das modifizierte Dickenmeßgerät, das zur Messung der Expansion der Probe während der Absorbierung der Kochsalzlösung verwendet wird, ist ein Mitutoyo Digimatic Indicator, IDC-Serie 543, Modell 543-180, mit einem Meßbereich von 0 bis 1,27 cm (0,5 inch) und einer Genauigkeit von 1,27 µm (0,00005 inch), (Mitutoyo Corporation, 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108, Japan). Bei Lieferung durch Mitutoyo Corporation enthält das Dickenmeßgerät eine an der Sonde im Meßgerätgehäuse angebrachte Feder. Diese Feder wird entfernt, um eine freifallende Sonde mit einer abwärtsgerichteten Kraft von etwa 27 g zu erhalten. Außerdem wird die Kappe auf dem oberen Ende der Sonde, die sich auf der Oberseite des Meßgerätgehäuses befindet, entfernt, um eine Anbringung der Sonde an der Tragfeder 5 (erhältlich bei McMaster-Carr Supply Co., Chicago, Illinois, Bestell-Nr. 9640K41) zu ermöglichen, die dazu dient, die abwärts gerichtete Kraft auf etwa 1 g +/-0,5 g zu kompensieren oder zu reduzieren. Zur Aufnahme der Tragfeder kann am oberen Ende der Sonde ein

Drahthaken angeklebt sein. Die untere Spitze der Sonde wird ebenfalls ausgestattet, und zwar mit einer Verlängerungsnadel (Mitutoyo Corporation, Teile-Nr. 131279), um der Sonde zu ermöglichen, in den Probenbecher hineinzuragen.

Zur Durchführung des Tests wird eine 0,16 g schwere Probe des absorbierenden Materials, die auf eine Partikelgröße von 300 bis 600 µm gesiebt worden ist, im Probenbecher plaziert. Die Probe wird dann mit einer Plastikabstandsscheibe bedeckt, die 4,4 g wiegt, etwas 10 kleiner als der Innendurchmesser des Probenbechers ist, und dazu dient, die Probe während des Tests vor Störungen zu bewahren. Das 100 g Gewicht wird dann auf die Abstandsscheibe gestellt, wodurch eine Belastung von etwa 2,068 kPa (0,3 psi) angelegt wird. Der Proben- 15 becher wird in die Petrischale auf der Plattform des Laborhebers gestellt, die angehoben wird, bis er die Spitze der Sonde berührt. Das Meßgerät wird auf Null gestellt. Eine ausreichende Menge an Kochsalzlösung (50-100 ml) wird der Petrischale zugeführt, um den 20 Test zu beginnen. Der Hub, um den das Gewicht durch die expandierende Probe angehoben wird, wenn sie die Kochsalzlösung absorbiert, wird von der Sonde gemessen. Dieser Hub, multipliziert mit der Schnittfläche innerhalb des Probenbechers, ist ein Maß für das absorp- 25 tionsbedingte Expansionsvolumen der Probe. Durch Faktorierung der Dichte der Kochsalzlösung und des Gewichtes der Probe wird die Menge an absorbierter Kochsalzlösung ohne weiteres berechnet. Das Gewicht der absorbierten Kochsalzlösung nach 60 min. ist der 30 AUL-Wert, ausgedrückt in g absorbierter Kochsalzlösung pro g an Absorbens. Falls gewünscht, können die Meßwerte des modifizierten Dickenmeßgeräts kontinuierlich einem Computer eingegeben werden (Mitutoyo Digimatic Miniprocessor DP-2 DX) um die Berechnun- 35 gen durchzuführen und AUL-Meßwerte bereitzustellen. Als Zusatzkontrolle kann der AUL-Wert auch durch Bestimmung der Gewichtsdifferenz vom Probenbecher vor und nach dem Test bestimmt werden, wobei die Gewichtsdifferenz der von der Probe absorbierten Lö- 40 sungsmenge entspricht.

Flüssigkeitsaufnahmerate

Wie hierin verwendet, ist die "Flüssigkeitsaufnahme- 45 rate", definiert (in ml/s) als das Flüssigkeitsvolumen (in ml), das zum Eintrag in ein absorbierendes Kleidungsstück, eine absorbierende Struktur, oder Aufnahmemittel, die superabsorbierendes Material enthalten, verwendet wird, dividiert durch die Zeitspanne (in s), die 50 das absorbierende Kleidungsstück, die absorbierende Struktur, oder die Aufnahmemittel benötigen, um den Flüssigkeitseintrag zu absorbieren. Das Volumen eines jeden von drei gleichen Flüssigkeitseinträgen wird auf etwa 25% der absoluten Flüssigkeitsrückhaltekapazität 55 des getesteten Materials festgelegt. Zum Beispiel werden drei gleiche 60 ml Einträge (insgesamt 180 ml) verwendet, wenn das zu testende Objekt eine absolute Flüssigkeitsrückhaltekapazität von zumindest etwa 240 ml synthetischen Harns bei Raumtemperatur (ca. 60 23°C) hat. Die Flüssigkeitseinträge werden dem Material in einem lokalisierten Bereich (etwa 1 cm²) mit einer Rate von 15 ml/s zugeführt, mit einem Zeitraum von etwa 5 min. zwischen jedem Eintrag. Die Absorptionszeit beginnt, wenn der Flüssigkeitseintrag zuerst die 65 Oberfläche des getesteten Objekts kontaktiert und endet, wenn die Flüssigkeit nicht mehr auf der Oberfläche des getesteten Objekts zu sehen ist.

Die Flüssigkeitsaufnahmerate wird wie folgt bestimmt. Das zu testende Objekt, geeigneterweise mit einer Länge von etwa 23 cm (9 inches) und einer Weite von etwa 8 cm (3 inches), einem Feuchtegehalt von weniger als 7 Gew. %, und einer absoluten Flüssigkeitsrückhaltekapazität von zumindest etwa 240 ml wird in einem wiegenförmigen Probestückhalter plaziert. Das Testobjekt wird in dem wiegenförmigen Probestückhalter mit dem rückwärtigen Ende des Testobjekts etwa 17 cm von der Rückseite des wiegenförmigen Probestückhalters und mit seinem vorderen Ende etwa 11 cm von der Vorderseite des wiegenförmigen Probestückhalters entfernt plaziert. Eine Zielzone wird etwa 8.2 cm vom vorderen Ende des Testobjekts entfernt markiert.

Eine Mündung mit einer Öffnung von etwa 3 mm Durchmesser wird in einer Entfernung von etwa 0,6 cm von der Zielzone in einem Winkel von etwa 60° zur im allgemeinen horizontalen Hauptsläche des Testobjektes positioniert. Die Mündung kann z. B. an eine Pumpe, die mit einem Pulsentstörer zur einfachen Lieferung der Flüssigkeit an die Mündung versehen ist, angeschlossen sein

Ein erster Eintrag von synthetischem Harn wird dem Testobjekt aus der Mündung mit einer durchschnittlichen Rate von etwa 15 ml/s zugeführt, bis etwa 60 ml erreicht sind. Nach 5 min. werden weitere 60 ml zugeführt. Nach weiteren 5 min. wird ein dritter Eintrag von 60 ml zugeführt.

Die Zeit bis zur Absorption der 60 ml-Einträge durch das Testobjekt wird aufgezeichnet. Jeder 60 ml-Eintrag wird dividiert durch die Zeit seiner Absorption und wird als Flüssigkeitsaufnahmerate (in ml/s) für diesen Eintrag festgehalten.

Die absolute Flüssigkeitsrückhaltekapazität des getesteten Objekts kann, wie z. B. in der US-Patentanmeldung Serien-Nr. 08/157,802, eingereicht am 23.11.1993 durch Hurtoon et al., beschrieben, bestimmt werden.

Beispiel

Ein absorbierendes Gemisch wurde mittels eines Fließbettverfahrens hergestellt. Die Fließbettkammer hatte einen Durchmesser von etwa 22,86 cm (9 inches) und eine Höhe von etwa 55,88 cm (22 inches). 3800 g eines Natriumpolyacrylates, erhältlich bei Hoechst Celanese Corporation, Narrows, Virginia, unter der Markenbezeichnung IM 5000P, wurde als das hydrogelbildende polymere Material verwendet. 200 g an Celluloseacetatfasern mit Faserlängen von etwa 20 bis 200 μm , Faserdurchmessern von etwa 0,5 bis 5 μm , und Oberflächen von etwa 20 m² pro g an Fasern, erhältlich bei Hoechst Celanese Corporation, Narrows, Virginia, unter der Markenbezeichnung FIBRETS, wurden als Mikrofasern verwendet.

Das Natriumpolyacrylat und die Celluloseacetatfasern werden in die Fließbettkammer eingebracht und dürfen sich bei einer Temperatur von etwa 60°C für etwa 8,5 min. mischen. Der Luftstrom fließt mit einer Rate, die einem Luftrohrdruck von etwa 67,25 Pa (0,6858 cm Wassersäule) entspricht.

Ein Polyethylenglycol, erhältlich z. B. bei Union Carbide Corporation unter der Handelsbezeichnung Carbowax 8000, mit einer Molekularmasse von etwa 8000 wird in einer Menge von 45 g als eine ca. 10 gew.-%ige wäßrige Oberflächenagenslösung zur Benetzung benutzt, um das zirkulierende Gemisch über einen 20,2 min. Zeitraum zu beschichten. Das absorbierende Gemisch wurde dann aus der Fließbettkammer wieder-

gewonnen. Eine Probe des hergestellten absorbierenden Gemischs wurde dann hinsichtlich ihrer Kapillarspannungskapazitätswerte bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm beurteilt. Die Resultate dieser Beurteilung sind in Fig. 4, Kurve 1, dargestellt. Eine Probe von IM 5000P Natriumpolyacrylat wurde hinsichtlich ihrer Kapillarspannungskapazitätswerte entsprechend beurteilt und die Resultate sind ebenfalls in Fig. 4, Kurve 2. gezeigt.

Fachleute werden erkennen, daß die vorliegende Erfindung vielfache Modifikationen und Variationen machen kann, ohne ihre Tragweite zu verlassen. Dementsprechend sind die detaillierte Beschreibung und die klargemachten Beispiele nur als illustrativ zu verstehen und sollen in keiner Weise den Schutzbereich der Erfindung, wie er in den Patentansprüchen dargelegt wird, einschränken.

Patentansprüche

- 1. Absorbierendes Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält:
 - a. zwischen 80 und weniger als 100 Gew.-% eines hydrogelbildenden polymeren Materials;
 - b. zwischen 20 und mehr als 0 Gew.-% einer Mikrofaser, wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf das Gesamtgewicht des hydrogelbildenden Materials und der Mikrofaser bezogen sind; die Mikrofaser eine Oberfläche von 10 bis 30 25 m² pro g Mikrofaser, eine statische Ladung zwischen -30 und -300 V, und ein Verhältnis von Faserlänge zu Faserdurchmesser von mindestens 50:1 aufweist, und die Mikrofaser dem hydrogelbildenden polymeren Material 35 angelagert ist; und wobei das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm hat, der mindestens um 50% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert, 40 den ein ansonsten identisches absorbierendes Gemisch aufweist, das die Mikrofasern nicht enthält.
- 2. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende polymere Material eine Wassermenge absorbieren kann, die mindestens dem zehnfachen Gewicht des hydrogelbildenden polymeren Materials entspricht.

 3. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende polymere Material ausgewählt ist aus Agar, Pektin, Guaran, Carboxymethylcellulose, Alkalimetallsalzen von Polyacrylsäure, Polyacrylamiden, Polyvinylalkohol, Ethylenmaleinsäureanhydrid-Copolymeren, Polyvinylethern, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmorpholinon, Polymeren und Copolymeren von Vinylsulfonsäure, Polyacrylaten, Polyacrylamiden und Polyvinylpyrridinen.
- 4. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende 60 polymere Material ausgewählt ist aus Carboxymethylcellulose und Aikalimetallsalzen von Polyacrylsähre
- 5. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 65 es zwischen 85 und 99 Gew.-% hydrogelbildenden polymeren Materials und zwischen 1 und 15 Gew.-% Mikrofaser enthält.

- 6. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 85 und 95 Gew.-% hydrogelbildenden polymeren Materials und zwischen 5 und 15 Gew.-% Mikrofaser enthält.
- 7. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser ausgewählt ist aus Zellstoff, Cellulose, Celluloseacetat, Baumwollinter, Nylon, Reyon und Polyacrylnitrilfasern.
- 8. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Oberfläche von 15 bis 25 m² pro g an Mikrofasern aufweist.
- 9. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine statische Ladung von -50 bis -250 V aufweist.
- 10. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Faserlänge von weniger als 1 mm aufweist.
- 11. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Faserlänge von weniger als 0,5 mm aufweist.
- 12. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser einen Faserdurchmesser von weniger als 5 µm aufweist.
- 13. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser einen Faserdurchmesser von weniger als 1 µm aufweist.
- 14. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mindestens 200:1 aufweist.
- 15. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der um mindestens 100% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, welches keine Mikrofasern enthält.
- 16. Absorbierendes Gemisch nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der um mindestens 200% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, welches keine Mikrofasern enthält.
- 17. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch mittels eines Fließbettverfahrens hergestellt ist.
- 18. Absorbierendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Mikrofaser hydrophil gemacht ist.
- 19. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1), das eine flüssigkeitsdurchlässige Auflage (4), eine rückwärtige Abdeckung (2) und eine zwischen der Auflage und der rückwärtigen Abdeckung positionierte, absorbierende Struktur (6) enthält, wobei die absorbierende Struktur (6) ein absorbierendes Gemisch enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es

enthält:

a. zwischen 80 und weniger als 100 Gew.-% eines hydrogelbildenden polymeren Materials, und

b. zwischen 20 und mehr als 0 Gew.-% einer 5 Mikrofaser, wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf das Gesamtgewicht von hydrogelbildendem polymeren Material und Mikrofaser in dem absorbierenden Gemisch bezogen sind; wobei die Mikrofaser eine Oberfläche 10 von 10 bis 25 m² pro g an Mikrofaser, eine statische Ladung von -30 bis -300 V und ein Verhältnis von Faserlänge zu Faserdurchmesser von zumindest 50: 1, und worin die Mikrofaser dem hydrogelbildenden polymeren Ma- 15 terial angelagert ist; worin das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der zumindest 50% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert 20 eines ansonsten identischen hydrogelbildenden polymeren Materials, das keine Mikrofasern enthält.

20. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende polymere Material eine Wassermenge absorbieren kann, die mindestens zehnmal größer ist als das Gewicht des hydrogelbildenden polymeren Materials.

21. Absorbierendes Wegwerfprodukt nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende polymere Material ausgewählt ist aus Agar, Pektin, Guaran, Carboxymethylcellulose, Alkalimetallsalzen von Polyacrylsäure, Polyacrylamiden, Polyvinylalkohol, Ethylenmaleinsäureanhydrid-Copolymeren, Polyvinylethern, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmorpholinon, Polymeren und Copolymeren von Vinylsulfonsäure, Polyacrylaten, Polyacrylamiden und Polyvinylpyrridinen.

22. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogelbildende polymere Material ausgewählt ist aus Carboxymethylcellulose und Alkalimetallsalzen von Polyacrylsäure.

23. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch zwischen 85 und 99 Gew.-% hydrogelbildendes polymeres Material und zwischen 1 und 15 Gew.-% Mikrofasern enthält.

24. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch zwischen 85 und 95 Gew.-% hydrogelbildendes polymeres Material und zwischen 55 und 15 Gew.-% Mikrofasern enthält.

25. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser ausgewählt ist aus Zellstoff, Cellulose, Celluloseacetat, Baumwollinter, 60 Nylon, Reyon und Polyacrylnitrilfasern.

26. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Oberfläche von 15 bis 25 m² pro g an Mikrofasern aufweist.

27. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine statische Ladung

von -50 bis -250 V aufweist.

28. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Faserlänge von weniger als 1 mm aufweist.

29. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser eine Faserlänge von weniger als 0,5 mm aufweist.

30. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser einen Faserdurchmesser von weniger als 5 μm aufweist.

31. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser einen Faserdurchmesser von weniger als 1 µm aufweist.

32. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofaser ein Verhältnis von Faserlänge zu Faserdurchmesser von zumindest 200:1 aufweist.

33. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der um mindestens 100% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, welches die Mikrofasern nicht enthält.

34. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der um mindestens 200% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, welches keine Mikrofasern enthält.

35. Absorbierendes Wegwerfprodukt (1) nach einem der Ansprüche 19 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch mittels eines Fließbettverfahrens hergestellt ist.

36. Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Gemisches, gekennzeichnet durch den folgenden Schritt:

Bereitstellen einer Fließbettvorrichtung zum Kontaktieren eines hydrogelbildenden polymeren Materials mit einer Mikrofaser, um ein absorbierendes Gemisch zu bilden, wobei das absorbierende Gemisch enthält:

a. zwischen 80 und weniger als 100 Gew.-% eines hydrogelbildenden polymeren Materials, und

b. zwischen 20 und mehr als 0 Gew.-% einer Mikrofaser, wobei alle Gewichtsprozent-Angaben auf das Gesamtgewicht von hydrogelbildendem polymeren Material und Mikrofaser in dem absorbierenden Gemisch bezogen sind; wobei die Mikrofaser eine Oberfläche von 10 bis 25 m² pro g Mikrofaser, eine statische Ladung von -30 bis -300 V und ein Verhältnis von Faserlänge zu Faserdurchmesser von zumindest 50:1, und worin die Mikrofaser dem hydrogelbildenden polymeren Material angelagert ist; worin das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten

von 15 cm aufweist, der zumindest 50% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen hydrogelbildenden polymeren Materials, das keine Mikrofasern enthält.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Schritt das Kontaktieren des absorbierenden Gemischs mit einem Benetzungsmittel, so daß das absorbierende Gemisch benetzbar wird, umfaßt.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Benetzungsmittel Polyethylenglycol ist.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren 15 Schritt das Kontaktieren des hydrogelbildenden polymeren Materials mit einem Adhäsiv umfaßt.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Schritt eine Verwirbelung des hydrogelbildenden 20 polymeren Materials und der Mikrofaser durch einen Luftstrom umfaßt.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß ein hydrogelbildendes polymeres Material verwendet wird, das ausgewählt ist aus Agar, Pektin, Guaran, Carboxymethylcellulose, Alkalimetallsalzen von Polyacrylsäure, Polyacrylamiden, Polyvinylalkohol, Ethylenmaleinsäureanhydrid-Copolymeren, Polyvinylethern, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmorpholinon, Polymeren und Copolymeren von Vinylsulfonsäure, Polyacrylaten, Polyacrylamiden und Polyvinylpyrridinen.

42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß ein hydrogelbildendes polymeres Material verwendet wird, das ausgewählt ist aus Carboxymethylcellulose und Alkalimetallsalze von Polyacrylsäure.

43. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende 40 Gemisch zwischen 85 und 99 Gew.-% hydrogelbildendes polymeres Material und zwischen 1 und 15 Gew.-% Mikrofasern enthält.

44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch zwischen 45 85 und 95 Gew.-% hydrogelbildendes polymeres Material und zwischen 5 und 15 Gew.-% Mikrofasern enthält.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mikrofaser verwendet wird, die ausgewählt ist aus Zellstoff, Cellulose, Celluloseacetat, Baumwollinter, Nylon, Reyon und Polyacrylnitrilfasern.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mikrofaser versendet wird, die eine Faserlänge von weniger als 1 mm aufweist.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mikrofaser verwendet wird, die einen Faserdurchmesser von weßeniger als 5 μm aufweist.

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm 65 aufweist, der um mindestens 100% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, wel-

ches keine Mikrofasern enthält.

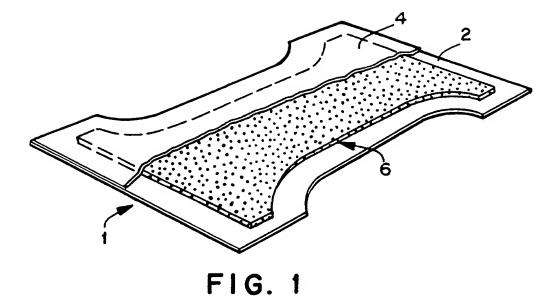
49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende Gemisch einen Kapillarspannungskapazitätswert bei einem negativen Druckgradienten von 15 cm aufweist, der um mindestens 200% größer ist als der Kapillarspannungskapazitätswert eines ansonsten identischen absorbierenden Gemisches, welches keine Mikrofasern enthält.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

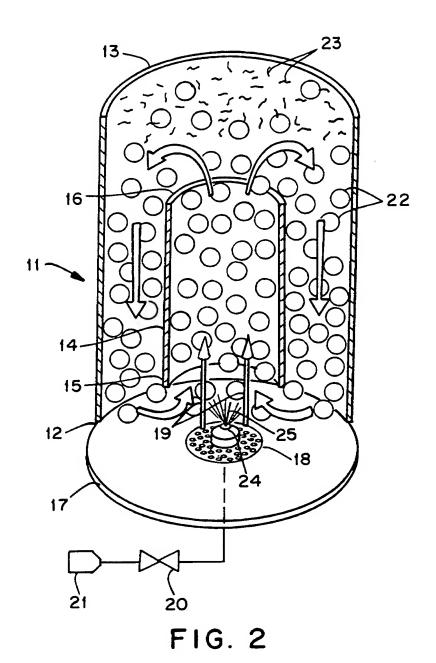
- Leerseite -

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: Int. Cl.⁶: Offenlegungstag: DE 44 47 152 A1 A 61 L 15/60 8. Juli 1995



Nummer: Int. Cl.⁶: Offenlegungstag: DE 44 47 152 A1 A 61 L 15/60 6. Juli 1995

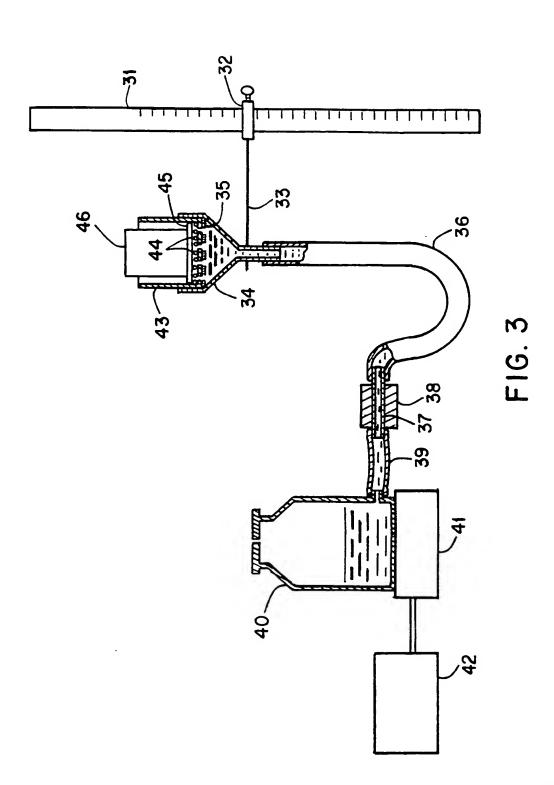


508 027/338

Nummer: Int. Cl.⁶:

Offenlegungstag:

DE 44 47 152 A1 A 61 L 15/60 6. Juli 1995



Nummer: Int. Cl.⁶:

DE 44 47 152 A1 A 61 L 15/60 6. Juli 1995



